

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009776

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C25D 3/38

C25D 7/00

(21)Application number : 03-160228

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 01.07.1991

(72)Inventor : HYODO KIYOSHI

AMADA TOYOMITSU

ABE TOSHIO

ISHIDA KOICHI

AOKI KAZUO

(54) METHOD OF PLATING PRINT CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method of plating a print circuit board by which high uniformity in electrodeposition can be obtd. for through holes having high aspect ratio even by electrolytic copper plating, and moreover, the generation of pink ring can be prevented.

CONSTITUTION: In the process of plating a print circuit board to plate through holes by electrolytic copper plating, the plating liquid consists of a soln. having the compsn. of 30-60g/l chelating agent, 5-30g/l copper sulfate or chelate copper, 50-500ppm surfactant, a trace amt. of additive, 0.5-5cm³/l PH buffer. Electrolytic copper plating is performed while maintaining the plating liquid to PH 8-10 and 0.2-2.0A/dm current density.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9776

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl.⁵C 2 5 D 3/38
7/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

8414-4K

J 6919-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-160228

(22)出願日 平成3年(1991)7月1日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 兵頭 清志

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 天田 豊光

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 阿部 俊夫

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 松本 昂

最終頁に続く

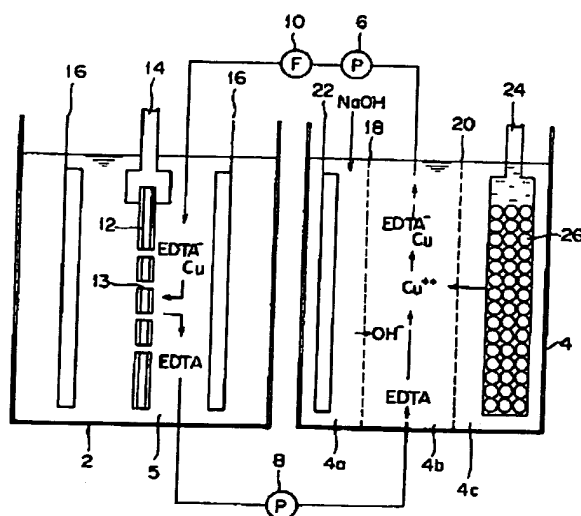
(54)【発明の名称】 プリント配線板のめっき方法

(57)【要約】

【目的】本発明は高アスペクト比のスルーホールに対し、電解銅めっきでも均一電着性の高いめっきを得ることができ、しかもピンクリングの発生を防止することのできるプリント配線板のめっき方法を提供することを目的とする。

【構成】電解銅めっきによりスルーホールをめっきするプリント配線板のめっき方法において、めっき液組成が、水溶液で30～60g/リットルのキレート剤と、5～30g/リットルの硫酸銅又はキレート銅と、50～500ppmの界面活性剤と、微量の添加剤と、0.5～5cm³/リットルのPH緩衝剤とから構成され、該めっき液をPH8～10の範囲内に保ちながら、電流密度0.2～2.0A/dm²で電解銅めっきするように構成する。

第1実施例のめっき槽の構成を示す図



2 : のめっき槽

4 : キレート銅再生槽

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解銅めっきによりスルーホールをめっきするプリント配線板のめっき方法において、めっき液組成が、水溶液で30～60g／リットルのキレート剤と、5～30g／リットルの硫酸銅又はキレート銅と、50～500ppmの界面活性剤と、微量の添加剤と、0.5～5cm³／リットルのPH緩衝剤とから構成され、

該めっき液をPH8～10の範囲内に保ちながら、電流密度0.2～2.0A／dm²で電解銅めっきすることを特徴とするプリント配線板のめっき方法。

【請求項2】 キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、N-ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、N,N,N,N-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン(THPED)から構成される群から選択された1つ又は複数を使用することを特徴とする請求項1記載のプリント配線板のめっき方法。

【請求項3】 めっき槽がめっき本槽(2)とキレート銅再生槽(4)とから構成され、該キレート銅再生槽(4)を陰イオン交換膜(18)と陽イオン交換膜(20)により一端側の陰極槽(4a)と、中央の再生槽(4b)と、他端側の陽極槽(4c)に仕切り、前記めっき本槽(2)とキレート銅再生槽(4)との間でめっき液を循環させることを特徴とする請求項2記載のプリント配線板のめっき方法。

【請求項4】 必要に応じて苛性ソーダを前記キレート銅再生槽(4)中に補充してめっき液のPHを調整することを特徴とする請求項3記載のプリント配線板のめっき方法。

【請求項5】 前記陽極槽(4c)中に銅チップ(26)を収容した陽極(24)を配置し、消費された銅分を銅チップ(26)から補充することを特徴とする請求項3記載のプリント配線板のめっき方法。

【請求項6】 前記陽極槽(4c)中に硫酸銅を投入することにより、消費された銅分を補充することを特徴とする請求項4記載のプリント配線板のめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一般的にプリント配線板の製造方法に関し、特に電解銅めっきによりスルーホールをめっきするプリント配線板のめっき方法に関する。

【0002】近年プリント配線板の細線高密度化に伴い、高品質のスルーホールめっきが要求されている。特に、スルーホールの小径化に伴い、高アスペクト比のスルーホールに対応できるようめっき液及びめっき方法が必要となってきた。また、多層プリント配線板の製造においては、小径スルーホールに発生するピンクリングが問題となっており、ピンクリングの発生を防止することのできる製造プロセスが要望されている。

【0003】

【従来の技術】従来、プリント配線板の製造におけるスルーホールめっきは、一般的にスルーホール内壁を無電解銅めっきで導電化し、続いて電解銅めっきで25×35μmの厚さに銅を成長させている。電解銅めっきを行うために使用される銅めっき液は酸性浴とアルカリ性浴に大別される。

【0004】酸性浴はめっき液組成が単純なので分析が容易、めっき作業条件の幅が広く陰極効率も高く、析出銅物性も良好であるが、均一電着性(スローイングパワー)や微粒子めっきに対して劣り装置も腐食されやすい。代表的な酸性浴として硫酸銅めっき液があげられる。

【0005】一方、アルカリ性浴は均一電着性や微粒子めっき性に優れ、装置が腐食する心配もないが、めっき液組成が複雑で分析管理が比較的難しく、めっき作業条件の幅も狭く陰極効率も低く、一般的に析出銅物性も劣る傾向にある。代表的なアルカリ性浴としてピロリン酸銅めっき液があげられる。

【0006】しかし、電解銅めっきでは高アスペクト比のスルーホールに対して限界があるため、最近では均一電着性の高い高速無電解銅めっきが注目されている。ところが、無電解銅めっきでは未だ析出銅の物性面で電解銅めっきに劣るため、主として民生用プリント配線板の製造に用いられているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、高品質のプリント配線板の製造においては、均一電着性を得るために微電流による電解めっきが行われているが、未だ高アスペクト比のスルーホールに対しては十分ではないという問題がある。

【0008】一方、多層プリント配線板の硫酸銅めっきにおいては、内層の黒化処理、積層工程、穴あけ工程、穴あけで発生したスルーホール中の樹脂を取り除くデスマシヤ工程等の条件が不適切な場合や、めっき前工程での処理条件が不適切な場合には、硫酸銅めっき液が強酸性であるため、電解めっき時に大きなピンクリングが発生するという問題がある。

【0009】本発明はこのような点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高アスペクト比のスルーホールに対し、電解銅めっきでも均一電着性の高いめっきを得ることができ、しかもピンクリングの発生を防止することのできるプリント配線板のめっき方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によると、電解銅めっきによりプリント配線板のスルーホールをめっきする。めっき液組成は、水溶液で30～60g／リットルのキレート剤と、5～30g／リットルの硫酸銅又はキレート銅と、50～500ppmの界面活性剤と、微量

の添加剤と、 $0.5 \sim 5 \text{ cm}^3$ / リットルのPH緩衝剤とから構成される。

【0011】そして、めっき液をPH8~10の範囲内に保ちながら、電流密度 $0.2 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ で電解銅めっきをする。

【0012】

【作用】本発明によると、電解銅めっき液中にキレート剤を入れ弱電流でめっきするようにしたので、小径スルーホールにめっきに対しても高い均一電着性（スローイングパワー）を得ることができる。通常の電解銅めっきでは、めっきの律速反応がめっきすべき基板の電流密度に強く依存するため、電流密度の高いスルーホール入口付近にめっきが厚くつく。しかし、本発明のようにめっき液にキレート剤を入れることにより、めっきの律速反応がキレート剤と銅との結合力に依存する割合が大きくなり、高アスペクト比のスルーホールに対しても高い均一電着性を得ることが可能となる。

【0013】また、電流密度のめっき律速反応への影響を小さくするため、電流密度は通常の電解銅めっきより低く設定する必要がある。本発明では電流密度を $0.2 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ に設定している。さらに、銅濃度、めっき液のPHもめっき律速反応への影響が大きいため、上述のように設定する必要がある。特に、ピンクリングの発生を防止するために、めっき液のPHは弱アルカリ性に設定する必要がある。

【0014】

【実施例】次に図面を参照して、本発明の実施例を詳細に説明する。図1は本発明の第1実施例のめっき槽の構成を概略的に示している。本実施例のめっき槽はめっき本槽2とキレート銅再生槽4とから構成される。めっき本槽2及びキレート銅再生槽4中にはめっき液5が収容されており、ポンプ6、8を駆動することによりフィルタ10を介してめっき液はめっき本槽2とキレート銅再生槽4との間で循環される。

【0015】本実施例のめっき液組成は、水溶液で40~50g/リットルのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)と、5~10g/リットルのキレート銅(EDTA-Cu)と、100ppmのポリエチレングリコール系の界面活性剤と、微量(約50ppm)の添加剤と、 1.0 cm^3 / リットルのPH緩衝剤としてのアンモニアとから構成される。

【0016】添加剤としては、ニカワ、ペプトン、レゾルシノール、チオ尿素、デキストリン等が採用可能である。PH緩衝剤としてのアンモニアを加えることにより、めっき液5のPHが8.5~9.5の範囲内に保たれて電解めっきが行われる。

【0017】めっき本槽2の中央部には陰極14に接続されたスルーホール13を有するプリント配線板12が配置されており、プリント配線板12の両側には一対の陽極16が配設されている。

【0018】キレート銅再生槽4は陰イオン交換膜18及び陽イオン交換膜20により、一端側の陰極槽4aと、中央の再生槽4bと、他端側の陽極槽4cとに仕切られている。陰極槽4a中には陰極22が配置され、陽極槽4c中にはアノード銅チップ26を収容した陽極24が配置されている。

【0019】然して、めっき本槽2中の陰極14と陽極16との間に流す電流の電流密度及びキレート銅再生槽4中の陰極22と陽極24の間に流す電流の電流密度を、約 $0.3 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ の弱電流に制御して電解めっきを行う。しかし、キレート銅再生槽4中の電流密度はめっき本槽2中のキレート銅の濃度を定期的に又は連続的に測定するようにして、上述した範囲をこえて制御し、めっき本槽2中のキレート銅の濃度を所定範囲内に保つようにする。

【0020】キレート銅再生槽4において、陽極槽4cのアノード銅チップ26より溶け出した銅イオンは、陽イオン交換膜20を透過して再生槽4bに入り、自由状態のEDTAと結合しキレート銅に再生される。陰極槽4aには苛性ソーダを必要に応じて投入する。陰極槽4a中のOHイオンは陰イオン交換膜18を透過して再生槽4bに入り、めっき液のPHを8.5~9.5の範囲内に制御する。

【0021】ポンプ6を駆動することによりフィルタ10を介してキレート銅再生槽4中のめっき液はめっき本槽2中に導入され、めっき本槽2中のめっき液はポンプ8を駆動することによりキレート銅再生槽4中に送られる。このようにポンプ6、8を常時又は定期的に駆動することにより、めっき液はめっき本槽2とキレート銅再生槽4との間で循環される。

【0022】めっき本槽2中では、陰極14と陽極16との間に電流密度 $0.3 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ の弱電流を流すことによりプリント配線板12の電解めっきが行われる。本実施例では、めっき液5中にキレート剤としてのEDTAが入っていることにより、電解めっきの律速反応がキレート剤と銅との結合力に依存する割合が大きくなり、高アスペクト比のスルーホール13についても、スルーホール入口付近にめっきが厚くつくことなく高い均一電着性を得ることが可能となる。電流密度を通常の電解めっきよりも低い $0.3 \sim 0.5 \text{ A/dm}^2$ の範囲内に設定しているのは、電流密度のめっき律速反応への影響を小さくするためである。

【0023】さらに本実施例では、めっき液5のPHを8.5~9.5の弱アルカリ性に制御しているため、硫酸銅めっきで発生したようなスルーホール中にピンクリングが発生することが防止される。

【0024】図2を参照すると、本発明の第2実施例のめっき槽の構成が概略的に示されている。めっき槽3中には上述した第1実施例と同一組成のめっき液5が収容されており、めっき槽3は陽イオン交換膜20により2

つの部分に仕切られている。陽イオン交換膜20で仕切られた一方の側に陰極14に接続されたプリント配線板12が配置され、他方の側にアノード銅チップ26を収容した陽極24が配置されている。そして、ポンプ6を駆動することにより、めっき液5はフィルタ10を介して循環される。

【0025】本実施例でも、電解めっきの電流密度は0.3~0.5 A/dm²に制御されてプリント配線板12の電解めっきが行われる。アノード銅チップ26より溶け出した銅イオンは、陽イオン交換膜20を透過して自由状態のEDTAと結合してキレート銅に再生される。

【0026】本実施例では、めっき液5のPHを所定範囲内に制御するために、めっき液5のPHを常時モニタする必要がある。そして、必要に応じて苛性ソーダをめっき液5中に投入することにより、めっき液5のPHを8.5~9.5の範囲内に保ってプリント配線板12の電解銅めっきを行うようにする。

【0027】図3は本発明の第3実施例のめっき槽の概略構成を示している。本実施例のめっき槽3中には、上述した第1実施例と同様な組成のめっき液5が収容され、その中心部分に陰極14に接続されたプリント配線板12が配置されている。プリント配線板12の両側にはアノード銅チップ26を収容した陽極24が配設されている。

【0028】電流密度0.3~0.5 A/dm²で電解めっきを行ったところ、上述した第1及び第2実施例と同様に、高アスペクト比のスルーホール13に対して均一電着性の高いめっきを得ることができた。

【0029】上述した各実施例では、消費された銅の補充にアノード銅チップ26を使用しているが、銅の補充

方法としてはこれに限定されるものではなく、硫酸銅を適宜投入して消費された銅を補充するようにしてもよい。

【0030】また、めっき液のPH値は上述した実施例の範囲に限定されるものではなく、PH8~10の範囲内であればよく、電流密度も0.2~2.0 A/dm²の範囲内であれば十分満足する均一電着性を達成することができる。

【0031】

10 【発明の効果】以上説明したように本発明のめっき方法によれば、高アスペクト比のスルーホールに対しても高い均一電着性のめっきが得られ、且つめっき液が弱アルカリ性のため、ピンクリングの発生を有効に防止することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例のめっき槽の構成を示す図である。

【図2】第2実施例のめっき槽の構成を示す図である。

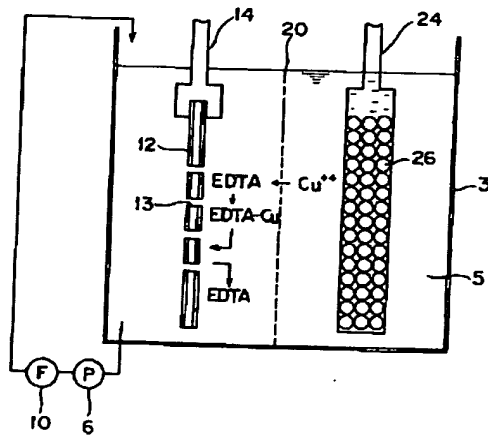
【図3】第3実施例のめっき槽の構成を示す図である。

【符号の説明】

- 20 2 めっき本槽
- 3 めっき槽
- 4 キレート銅再生槽
- 5 めっき液
- 12 プリント配線板
- 13 スルーホール
- 14, 22 陰極
- 16, 24 陽極
- 18 陰イオン交換膜
- 20 陽イオン交換膜
- 30 26 アノード銅チップ

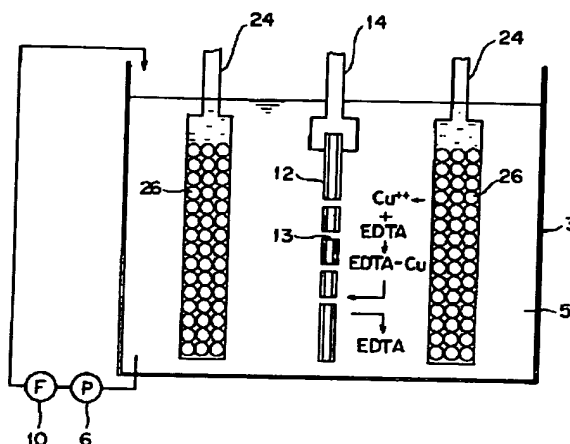
【図2】

第2実施例のめっき槽の構成を示す図



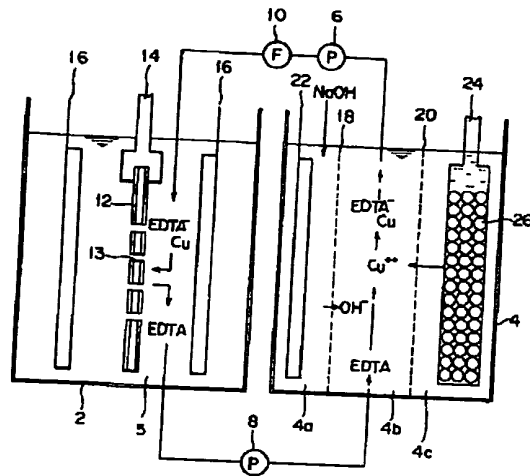
【図3】

第3実施例のめっき槽の構成を示す図



【図1】

第1実施例のめっき槽の構成を示す図



2 : めっき槽
4 : キレート銅再生槽

フロントページの続き

(72)発明者 石田 浩一

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 青木 和夫

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内